

BEST AVAILABLE COPY**PRODUCTION OF URETHANE FOAM**

Patent number: JP56084713
Publication date: 1981-07-10
Inventor: TAKAMURA TSUTOMU; MIYAMURA MASATAKA;
SHIMIZU SEISABUROU; KANOU JIROU
Applicant: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO
Classification:
- **international:** C08G18/14
- **European:**
Application number: JP19790160801 19791213
Priority number(s): JP19790160801 19791213

Report a data error here

Abstract of JP56084713

PURPOSE: To readily obtain a urethane foam having a low thermal conductivity and excellent heat resistance, by foaming a starting solution base on an isocyanate and a polyol and containing a blowing agent, a foam-stabilizer and in addition, a transition metal compound and a reductant.

CONSTITUTION: Foaming is carried out by using, as a starting foaming solution, a mixture which comprises predominantly an isocyanate such as toluene diisocyanate and a polyol such as polyethylene glycol, and which contains a blowing agent such as water, boric acid or a fluorochlorohydrocarbon, a foam-stabilizer such as a silicone compound or an anionic, cationic or nonionic surfactant and in addition, a transition metal compound such as an oxide, hydroxide, halide, sulfate or oxalate of Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Ag, etc., and a reductant for reducing such a transition metal compound, such as formalin, hydroquinone or anthraquinone. Polyurethane foams are produced which have a small average cell size, cells with a metallized wall and a low thermal conductivity, and which are useful as an insulating material for refrigerators.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑯ 公開特許公報 (A) 昭56-84713

⑤Int. Cl.³
 C 08 G 18/14

識別記号

府内整理番号
 7016-4 J

④公開 昭和56年(1981)7月10日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑤ウレタンフォームの製造法

②特 願 昭54-160801

②出 願 昭54(1979)12月13日

②発明者 高村勉

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
 浦電気株式会社総合研究所内

②発明者 宮村雅隆

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
 浦電気株式会社総合研究所内

②発明者 清水征三郎

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
 浦電気株式会社総合研究所内

②発明者 加納二朗

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
 浦電気株式会社総合研究所内

②出願人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

②代理人 弁理士 則近憲佑 外1名

明細書
 1. 発明の名称 ウレタンフォームの製造法
 2. 特許請求の範囲

イソシアネートおよびポリオールを主体とし、少なくとも発泡剤、整泡剤、遷移金属化合物および還元剤を含む混合物を発泡原液として発泡させることを特徴とするポリウレタンフォームの製造法。

8. 発明の詳細な説明

本発明はウレタンフォーム、特に保温材などとして適する硬質ウレタンフォームの製造方法に関するもの。

独立気泡から成る各種プラスチックフォームは保温材乃至保冷材として貿易されており、特に硬質ウレタンフォームは冷蔵庫の保温材として広く実用されている。ところでこの種ウレタンフォームは、イソシアネートおよびポリオールを主体とし、これに発泡剤、触媒および整泡剤を添加配合してなる発泡原液を用い、この原液をノズルから霧状に吐出するコンベンショナル法またはジクロ

ロジフルオロメタンを加えて吐出液を発泡させた状とするフロス法によつて製造している。

一方省エネルギーの観点から上記硬質ウレタンフォームについて断熱性能の向上、改善が強く望まれている。

またこの種フォームの熱伝導率は平均気泡径と直線関係にあり、気泡径が小さい程放射伝熱が抑制されて熱伝導率も小さくなる。しかして上記によつて得られた硬質ウレタンフォームは平均気泡径が0.1 mm以上で、例えば冷蔵庫の断熱には密度約2.4 kg/m³で平均気泡径0.3 mmのウレタンフォームが使用されている。ところでこの種ウレタンフォームの熱伝導率についてみると平均気泡径0.3 mmでは0.018~0.019 kcal/mh°C、平均気泡径0.1 mmでは0.014 kcal/mh°Cとなり、独立気泡の微細化によつて断熱性能は向上、改善しうることになり、ウレタンフォームの断熱を大きくせずに気泡を微細化することが重視されている。

本発明者らはこのような点に対処して移動を進めた結果、ポリウレタンフォーム原液中に還元さ

れて金属となりうる遷移金属化合物および還元剤を添加配合しておくと、平均気泡が小さく且つ形成された気泡内壁が金属化した熱伝導率の小さいポリウレタンフォームを容易に製造しうることを見出した。

本発明はこのような知見に基づき、断熱性にすぐれたポリウレタンフォームを容易に製造しうる方法を提供しようとするものである。

以下、本発明を詳細に説明すると本発明はポリウレタンを主体とし、少なくとも発泡剤、整泡剤遷移金属化合物および還元剤を含む混合物を発泡原液とすることをもつて特徴づけられる。

本発明において原液の主体をなすイソシアネートとしては例えはトルエンジイソシアネートがまたポリオールとしては例えはポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコールなどがあげられる。また発泡剤としては水、ホウ酸および沸化塩化炭化水素などがあり、その量は水 1.0 ~ 1.5 重量%、ホウ酸 1 ~ 3%、沸化塩化炭化水素 7 ~ 20 重量%程度に選ばれる。更に整泡剤としては例え

ばシリコーン系化合物、陰イオン活性剤、陽イオン活性剤、非イオン系活性剤などがあり、その量は 0.3 ~ 1 重量%程度でよい。本発明において原液の一組成として特に添加配合する遷移金属化合物としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、スズ、錫等の化合物が選択され、これらは酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、硫化物、硫酸塩、硝酸塩、過塩素酸、炭酸塩、炭酸水素塩およびカルボニル化合物等が挙げられる。しかしてこの遷移金属化合物はイソシアネート・ポリオール系に対し、1 ~ 50 重量%程度に選ばれる。

一方、上記遷移金属化合物を還元する還元剤として例えは、ホルマリン、トリアセタール、ヒドロキノン、ベンゾキノン、アントラキノン、アスコルビン酸等から任意に選択されて使用される。しかしてこの還元剤は遷移金属化合物を還元するに必要なモル以上 10 倍モル以内で使用される。

次に本発明の実施例を記載する。

ポリオール (OHV = 465) 100 重量部、シリ

(8)

コーン系整泡剤 2 重量部、触媒 1.5 重量部、水 1.5 重量部、トリフロロフルオロメタン 4.3 重量部から成る組成物に遷移金属化合物としてギ酸銅、塩化第一銅、塩化第 1 銅、シウ酸銅、塩化第 2 鉄、無水塩化第 2 鉄、酢酸ニッケル、無水塩化ニッケル、チオシアニン酸ニッケル、無水酢酸亜鉛、ギ酸亜鉛または酸化亜鉛、を重量比で 1 ~ 50 % 添加配合と還元剤としてのヒドロキノン、ベンゾキノンアントラキノンを重量比 1 ~ 100 % 添加配合し、次表に示す如く比較例を含め 14 種の発泡原液 (A 液) を調製した。一方発泡原液 B 液としてイソシアネート (NCO 45 %) 120 重量部を用意した。以下実験。

(4)

表

例	遷移金属化合物	還元剤	平均熱伝導率 (W/mK) (%)			
			重量%	重量% (μm)	xca/mK	W/mK
1	ギ酸銅	15 ヒドロキノン	30	0.30	16.4	25
2	塩化第一銅	15	#	30	0.31	16.3
3	塩化第 1 銅	15	#	30	0.29	16.5
4	シウ酸銅	20	#	30	0.29	16.1
5	塩化第 2 鉄	15	#	30	0.29	16.1
6	シウ酸第 1 鉄	20	ベンゾキノン	35	0.30	15.8
7	無水塩化第 2 鉄	15	ヒドロキノン	30	0.30	15.9
8	酢酸ニッケル	20	#	30	0.29	15.8
9	無水塩化ニッケル	15	#	30	0.29	16.0
10	チオシアニン酸ニッケル	15	#	30	0.29	16.1
11	無水酢酸亜鉛	20	アントラキノン	40	0.28	15.4
12	ギ酸亜鉛	20	ヒドロキノン	30	0.28	15.5
13	酸化亜鉛	15	#	30	0.30	15.8
比較例	無添加	0	-	0	0.35	18.0
						23

(6)

(6)

上記調製した発泡原液 A 液と B 液とを 3000 rpm の回転で 10 秒混合しポリウレタンフォームを製造した。かくして得たポリウレタンフォームについて平均気泡径、熱伝導率、フォームの密度をそれぞれ求めた結果を表に併せて示す。

表から明らかのように本発明方法によつて製造したポリウレタンフォームは平均気泡径 0.3 mm 以下で熱伝導率も $0.00170 \text{ cal}/\text{m}\cdot\text{h}\cdot\text{C}$ と小さく断熱材として良好な性能を備えており、その他には実用上不都合な点乃至問題も認められなかつた。

このように発泡原液に導入剤および遷移金属化合物を少許、とくに添加して発泡させる本発明によれば、構造材の発泡内側面に金属薄膜が形成されるため、構造材と気孔内の空気との熱交換能が向上し、結果として熱伝導率の小さい断熱性のすぐれたポリウレタンフォームを容易に得られる。このように断熱性のすぐれた材料の開発により、冷蔵庫や冷凍庫等の断熱効果を高めより効率のよい製品を提供することができる。

代理人 弁理士 則 近 慎 佑 ほか 1 名

(7)